

46-  
86-

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



09/720554  
PCT/JP 00/02740

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

26.04.00 E U

REC'D 26 JUN 2000

VPO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 4月27日

出 願 番 号

Application Number:

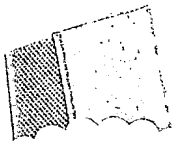
平成11年特許願第119142号

出 願 人

Applicant (s):

株式会社林原生物化学研究所

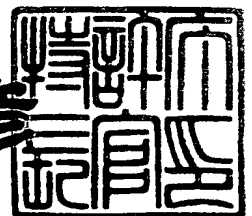
**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2000年 6月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3042286

【書類名】 特許願

【整理番号】 10080701

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C07D209/08  
C07D209/60  
C07D311/58  
C09B 23/00  
G03C 1/72  
G11B 7/24  
B41M 5/26  
G11C 13/04

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市関 4 番地の 7

【氏名】 芳坂 綾子

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市青江三丁目 7 番 5 号

【氏名】 河田 敏雄

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市福島 2 丁目 1 0 番 9 号

【氏名】 安井 茂男

【特許出願人】

【識別番号】 000155908

【氏名又は名称】 株式会社林原生物化学研究所

【代表者】 林原 健

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035736

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特平 11-119142

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

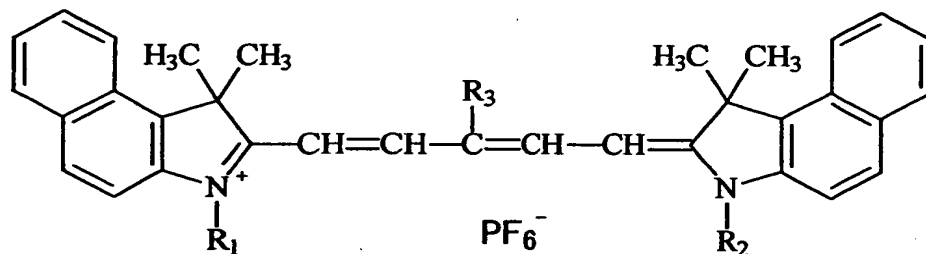
【書類名】 明細書

【発明の名称】 シアニン色素

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化 1 で表されるシアニン色素。

【化 1】



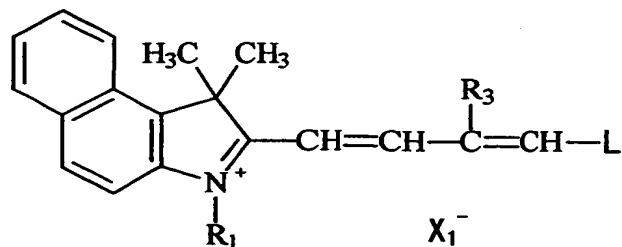
化 1 において、 $R_1$  はメチル基又はエチル基を表す。 $R_2$  は、 $R_1$  とは相違する、直鎖状又は分岐を有するアルキル基を表す。 $R_3$  は水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基を表す。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のシアニン色素を含んでなる光記録媒体用光吸収剤。

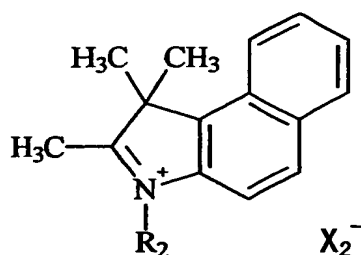
【請求項 3】 請求項 1 に記載のシアニン色素を含んでなる光記録媒体。

【請求項 4】 化 1 に対応する  $R_1$  及び  $R_3$  を有する化 2 で表される化合物に、化 1 に対応する  $R_2$  を有する化 3 で表される化合物を反応させる工程を経由する請求項 1 に記載のシアニン色素の製造方法。

【化 2】



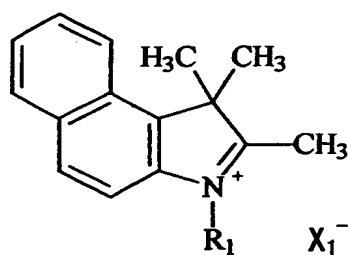
【化 3】



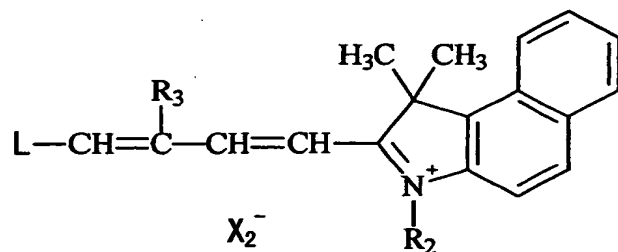
化 2 及び化 3 において、 $X_1^-$  及び  $X_2^-$  は適宜の陰イオンを、また、L は適宜の脱離基を表す。

【請求項 5】 化 1 に対応する  $R_1$  を有する化 4 で表される化合物に、化 1 に対応する  $R_2$  及び  $R_3$  を有する化 5 で表される化合物を反応させる工程を経由する請求項 1 に記載のシアニン色素の製造方法。

【化 4】



【化 5】



化 4 及び化 5 において、 $X_1^-$  及び  $X_2^-$  は適宜の陰イオンを、また、L は適宜の脱離基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明はシアニン色素に関するものであり、詳細には、光記録媒体における光吸収剤として有用なインドレニン系ペンタメチンシアニン色素に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

情報記録分野におけるマルチメディア化に伴い、CD-R（コンパクトディスクを利用する追記形メモリ）やDVD-R（デジタルビデオディスクを利用する追記形メモリ）などの高密度光記録媒体が脚光を浴びている。光記録媒体は、テルル、セレン、ロジウム、炭素、硫化水素などの無機物を用いて記録層を構成する無機穴あけ形光記録媒体と、有機色素化合物を主体とする光吸収剤により記録層を構成する有機穴あけ形光記録媒体に大別することができる。

【0003】

このうち、有機穴あけ形光記録媒体は、通常、シアニン色素を1, 1, 2, 2-テトラフルオロプロパノール（以下、「TFP」と略記する。）などの極性有機溶剤に溶解し、溶液をポリカーボネートの基板に回転塗布し、乾燥して記録層を形成した後、金、銀、銅などの金属による反射層及び紫外線硬化樹脂などによる保護層を順次密着させて形成することによって作製される。有機穴あけ形光記録媒体は、無機穴あけ形のものと比較して、読取光や環境光によって記録層が変化し易いという欠点はあるものの、光吸収剤を溶液にして直接基板に回転塗布することによって記録層を構成することから、特性のよい光記録媒体を低コストに作製できる利点がある。加えて、有機穴あけ形光記録媒体は、有機物を主体に構成されるので、湿気や海水にさらされる環境下でも腐食しない利点があり、今や、廉価な光記録媒体の主流になりつつある。

【0004】

有機穴あけ形光記録媒体の緊急の課題は、例えば、新海正博らが『染料と薬品』、第41巻、第5号、124乃至134頁（1996年）で述べているように、特性、品質のよい光記録媒体を歩留りよく効率的に作製すべく、極性有機溶剤



における溶解性に優れたシアニン色素を開発することにある。現行規格のCD-Rにおいては、情報の書込に用いるレーザー光との兼合から、シアニン色素としては、カルボシアニンを形成するための連結基が5個のメチン基からなるペンタメチンシアニン色素が望ましいとされている。対イオンとしては、過塩素酸イオンを対イオンとする従来のシアニン色素が爆発し易く、取扱いが難しかったことや、反射層を形成するのに、貴金属のうちでは化学反応し易い銀が採用されだしたことから、最近では、六弗化リン酸イオンを対イオンとする熱安定性に優れた安全なシアニン色素が望まれるようになった。しかしながら、六弗化リン酸イオンを対イオンとするペンタメチンシアニン色素は、例えば、日本国特許第2,594,443号公報及び特開平3-97586号公報に提案されているものも含めて、光記録媒体の作製に汎用される極性有機溶剤、とりわけ、蒸発速度が大きい極性有機溶剤における溶解度が充分でないことから、六弗化リン酸イオンを対イオンとするペンタメチンシアニン色素を斯かる溶剤に溶解し、溶液を光記録媒体の基板に回転塗布して記録層を形成する作業の効率を上げたり、特性、品質のよい光記録媒体を歩留りよく製造するのが困難となっていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

斯かる状況に鑑み、この発明の課題は、六弗化リン酸イオンを対イオンとする、極性有機溶剤における溶解度が大きいインドレニン系ペンタメチンシアニン色素を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

この課題を解決すべく、本発明者が鋭意研究し、検索したところ、3,3-ジメチル-2-(1,3-ブタジエニル)-3H-ベンズインドール骨格を有する化合物に2,3,3-トリメチル-3H-ベンズインドール骨格を有する化合物を反応させる工程か、あるいは、2,3,3-トリメチル-3H-ベンズインドール骨格を有する化合物に3,3-ジメチル-2-(1,3-ブタジエニル)-3H-ベンズインドール骨格を有する化合物を反応させる工程を経由して得ることのできる一連のインドレニン系ペンタメチンシアニン色素は、光特性に優れて

いるうえに、TFPをはじめとする有機極性溶剤における溶解度が大きく、CD-Rなどの形態の光記録媒体における光吸収剤として極めて有用であることが判明した。この発明は、新規な有機化合物の創製と、その産業上有用な諸特性の発見に基づくものである。

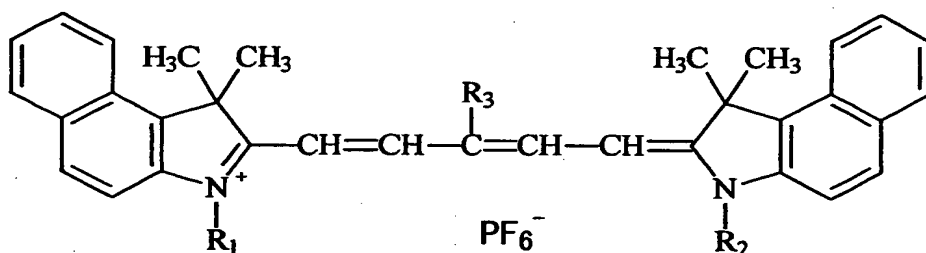
【0007】

【発明の実施の形態】

この発明は、上記の課題を、化1で表されるインドレニン系ペンタメチンシアニン色素を提供することにより解決するものである。

【0008】

【化1】



【0009】

化1において、 $R_1$ はメチル基又はエチル基を、また、 $R_2$ は、 $R_1$ とは相違する、直鎖状又は分岐を有するアルキル基を表す。 $R_3$ は水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基を表す。

【0010】

$R_2$ 及び $R_3$ についてより具体的に説明すると、 $R_2$ としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、5-メチルペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ドデシル基などが挙げられる。ただし、 $R_2$ は、 $R_1$ がメチル基の場合には、メチル基以外のアルキル基から選択され、また、 $R_1$ がエチル基の場合には、エチル基以外のアルキル基から選択される。また、 $R_3$ は水素原子か、あ

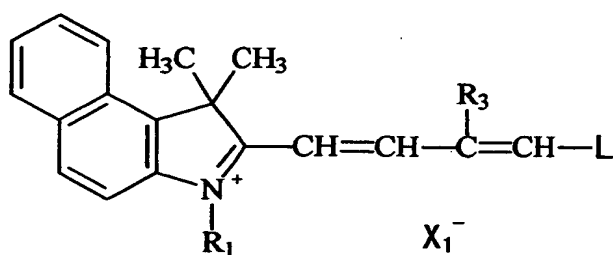
るいは、弗素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子などのハロゲン原子、さらには、通常、炭素数6まで、望ましくは、炭素数1乃至3の、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基などの直鎖状又は分岐を有する低級アルキル基から選択される。

【0011】

この発明のシアニン色素は諸種の方法で製造できるが、経済性を問題にするのであれば、3, 3-ジメチル-2-(1, 3-ブタジエニル)-3H-ベンズインドール骨格を有する化合物に2, 3, 3-トリメチル-3H-ベンズインドール骨格を有する化合物を反応させる工程か、あるいは、2, 3, 3-トリメチル-3H-ベンズインドール骨格を有する化合物に3, 3-ジメチル-2-(1, 3-ブタジエニル)-3H-ベンズインドール骨格を有する化合物を反応させる工程を経由する方法が有利である。この方法によるときは、例えば、化1に対応する $R_1$ 及び $R_3$ を有する化2で表される化合物に、化1に対応する $R_2$ を有する化3で表される化合物を反応させるか、あるいは、化1に対応する $R_1$ を有する化4で表される化合物に、化1に対応する $R_2$ 及び $R_3$ を有する化5で表される化合物を反応させることによって、この発明のシアニン色素が好収量で生成する。

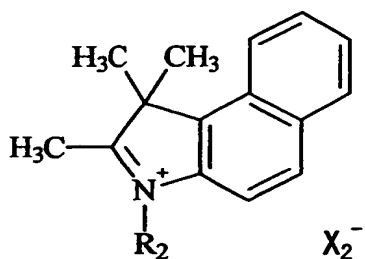
【0012】

【化2】



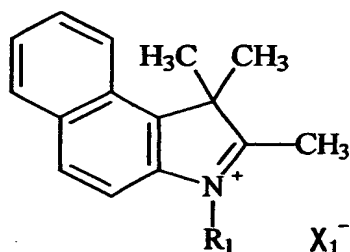
【0013】

【化 3】



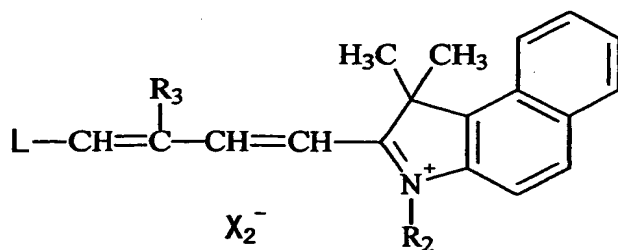
【0014】

【化 4】



【0015】

【化 5】



【0016】

反応は、通常、塩基性触媒の存在下で進行し、化 2 及び化 3 で表される化合物、あるいは、化 4 及び化 5 で表される化合物を、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、酢酸、クレゾール、ベンジルアルコール、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトニトリルなどの非水溶剤中、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カ

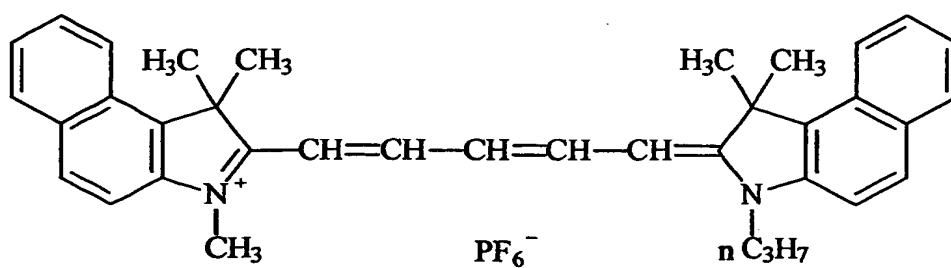
ルシウム、トリエチルアミン、N，N-ジメチルアニリン、ピペリジン、モルホリン、ピリジン、1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンなどの塩基性触媒の存在下で加熱すればよい。なお、化2乃至化5を通じて、 $X_1^-$ 及び $X_2^-$ は適宜の陰イオンであり、個々の陰イオンとしては、六弗化磷酸イオン、ハロゲンイオン、磷酸イオン、過塩素酸イオン、過酸素酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫酸イオン、硼弗化水素酸イオン、四弗硼素酸イオン、などの無機酸イオンや、チオシアン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン酸イオン、アルキル硫酸イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオンなどの有機酸イオン、さらには、金属錯体イオンなどが挙げられる。 $X_1^-$ 及び $X_2^-$ の一方又は両方が六弗化磷酸イオンでない場合には、反応終了後、必要に応じて、常法にしたがって六弗化磷酸イオンと陰イオン交換する。また、化2乃至化5を通じて、Lは適宜の脱離基であり、通常、アニリノ基、トルイジノ基、N-アセチルアニリノ基などの芳香族アミンか、あるいは、N-モノアシル化アミンの1価基が選択される。

## 【0017】

この発明によるシアニン色素の具体例としては、例えば、化6乃至化15で表される化合物が挙げられる。これらの多くは、光特性に優れているうえに、TFPなどの極性有機溶剤における溶解度が大きいので、光記録媒体における光吸収剤として極めて有用である。なお、化6乃至化15で表されるシアニン色素は、いずれも、化2及び化3で表される化合物、あるいは、化4及び化5で表される化合物をそれぞれ反応させる工程を経由する方法により、所望量を容易に製造することができる。

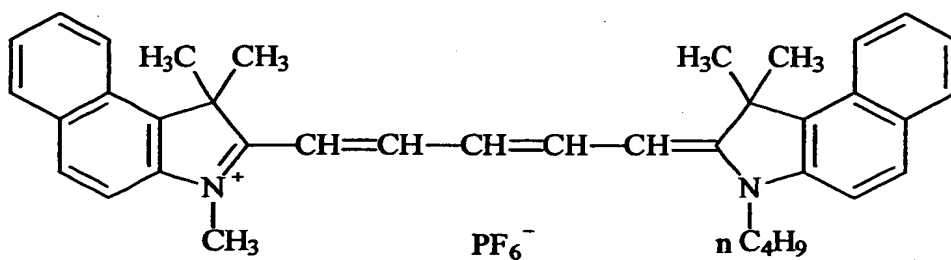
## 【0018】

【化 6】



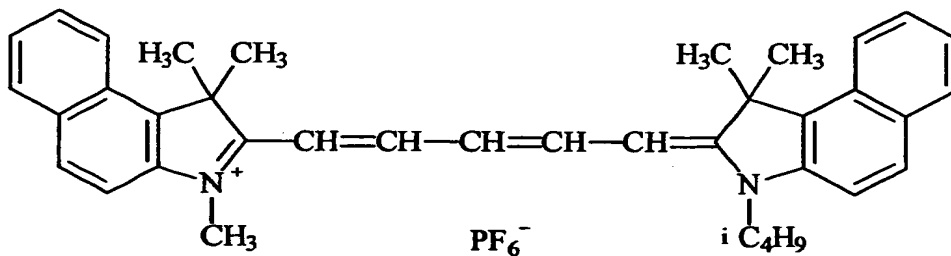
【0019】

【化 7】



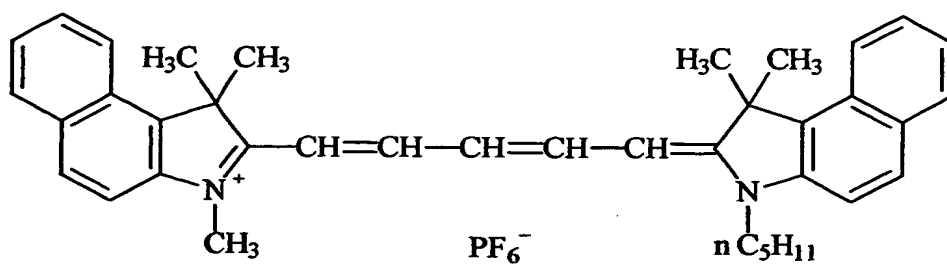
【0020】

【化 8】



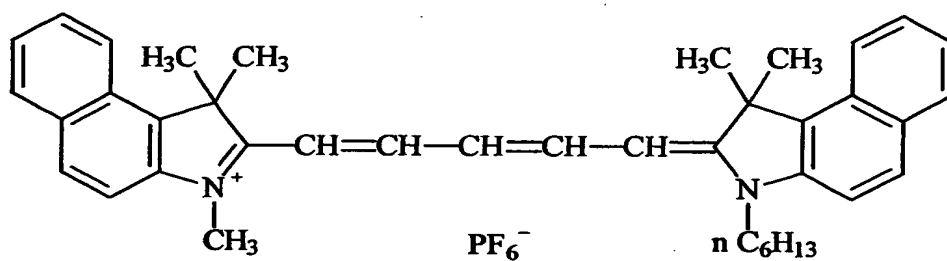
【0021】

【化 9】



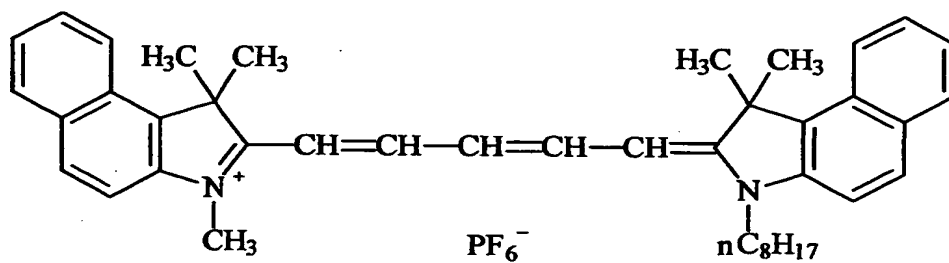
【0022】

【化 10】



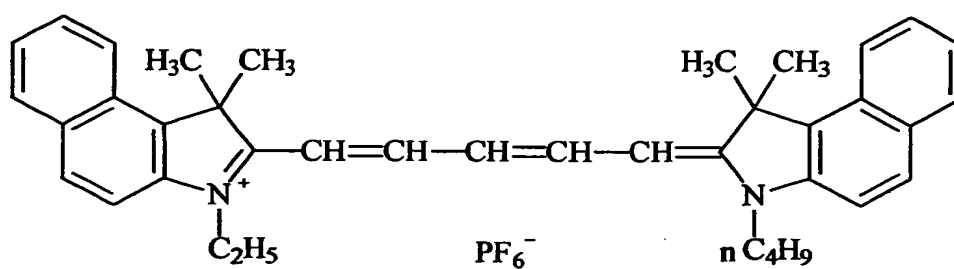
【0023】

【化 11】



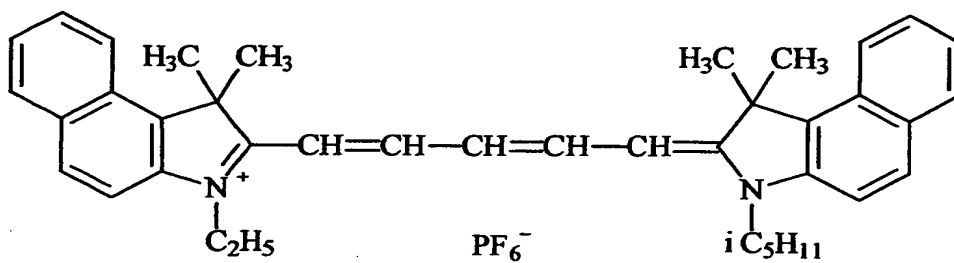
【0024】

【化 1 2】



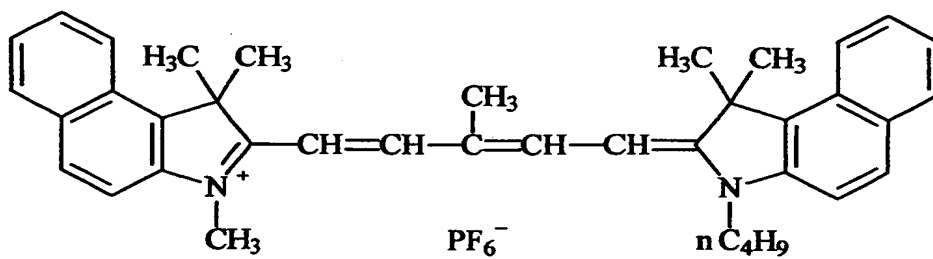
【0025】

【化 1 3】



【0026】

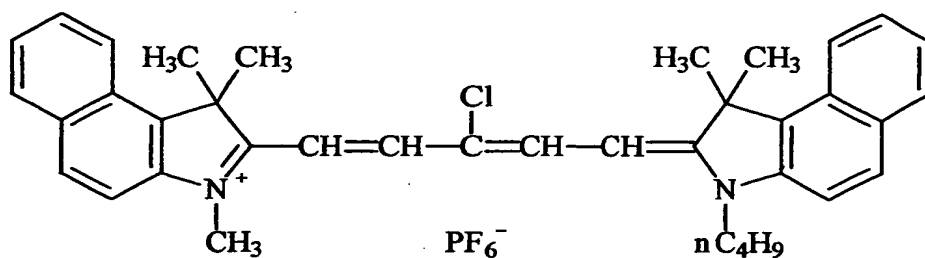
【化 1 4】



【0027】



## 【化 15】



## 【0028】

斯くして得られるこの発明のシアニン色素は、用途によっては反応混合物のまま用いられることもあるが、通常、使用に先立って、例えば、分液、傾斜、濾過、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、結晶化、昇華などの類縁化合物を精製するための通常一般の方法により精製され、必要に応じて、これらの精製方法は組み合わせて適用される。なお、この発明のシアニン色素をCD-Rなどの形態の光記録媒体における光吸収剤として用いる場合には、使用に先立って、蒸留、結晶化及び／又は昇華などの方法によって精製しておくのが望ましい。

## 【0029】

この発明のシアニン色素は、光特性に優れているうえに、極性有機溶剤における溶解度が著しく大きい。したがって、この発明のシアニン色素は、例えば、CD-Rなどの形態の光記録媒体における光吸収剤として極めて有用である。この発明のシアニン色素を光吸収剤として用いるときには、シアニン色素を極性有機溶剤に溶解し、溶液を光記録媒体の基板に回転塗布する作業の効率を上げたり、特性、品質に優れた光記録媒体を歩留りよく作製するのが容易となる。

## 【0030】

この発明のシアニン色素は、光記録媒体に用いるに際して特殊な処理や操作を必要としないことから、この発明による光記録媒体は従来公知の光記録媒体に準じて作製することができる。例えば、光吸収剤として、この発明のシアニン色素に、記録層における反射率や光吸収率を調整すべく、必要に応じて、他のシアニン色素の1又は複数を含むせしめ、さらに、耐光性改善剤及び／又はバインダー

の1又は複数を添加したうえで極性有機溶剤に溶解し、溶液を基板の片面に均一に回転塗布し、乾燥させて記録層となるシアニン色素の薄膜を形成した後、反射率が70%を上回るように、必要に応じて、真空蒸着法、スパッタリング法又はイオンプレーティング法などにより、金、銀、銅又はアルミニウムなどの金属による記録層に密着する反射層を形成し、さらに、紫外線硬化樹脂などを回転塗布し、光照射して硬化させることによって反射層に密着する保護層を形成する。

## 【0031】

耐光性改善剤としては、例えば、ニトロソジフェニルアミン、ニトロソアニリン、ニトロソフェノール、ニトロソナフトールなどのニトロソ化合物やビス〔2-クロロ-3-メトキシ-4-(2-メトキシエトキシ)ジチオベンジル〕ニッケル(商品名『NKX-1199』、株式会社林原生物化学研究所製造)やホルマザン金属錯体などの金属錯体が用いられ、必要に応じて、これらは適宜組み合わせられて用いられる。最も望ましい耐光性改善剤は、同じ特許出願人による特願平11-88983号明細書(発明の名称「フェニルピリジルアミン誘導体」)に開示されたフェニルピリジルアミン誘導体を含んでなるものであり、斯かる耐光性改善剤と併用するときには、極性有機溶剤におけるこの発明のシアニン色素の溶解性を低下させたり、望ましい光特性を実質的に損なうことなく、読取光や環境光などの露光によるシアニン色素の劣化、退色、変色、変性などの望ましくない変化を効果的に抑制することができる。配合比としては、通常、光吸収剤としてのシアニン色素1モルに対して耐光性改善剤を0.001乃至10モル、望ましくは、0.005乃至5モルの範囲で加減しながら含有せしめる。

## 【0032】

この発明のシアニン色素は、諸種の極性有機溶剤において実用上全く支障のない溶解性を発揮するので、シアニン色素を基板に回転塗布するための極性有機溶剤にも制限がない。したがって、この発明による光記録媒体の作製にあつては、例えば、通常の光記録媒体の作製に頻用されるTFP、さらには、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、シクロヘキサノン、アセトン、

アセトニトリル、ニトロメタン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミドなどのTFP以外の汎用の極性有機溶剤から選択し、必要に応じて、これらの1又は複数を適宜混合して用いることができる。とりわけ、この発明のシアニン色素は、例えば、TFPやジアセトンアルコールなどの蒸発し易い極性有機溶剤における溶解度が大きいので、斯かる溶剤にこの発明のシアニン色素を溶解し、基板に回転塗布しても、乾燥後、シアニン色素の結晶が析出したり、記録層の膜厚が不均一になることがない。

### 【0033】

基板も汎用のものでよく、通常、圧縮成形法、射出成形法、圧出射出成形法、フォトリソ法（2P法）、熱硬化一体形成法、光硬化一体形成法などにより適宜の材料を最終用途に応じて、例えば、直径12cm、厚さ0.6mm又は1.2mmのディスク状に形成し、これを単板で用いるか、あるいは、粘着シートなどにより適宜貼合せて用いる。基板の材料としては、ガラスのほかに、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン（スチレン共重合体）、ポリメチルペンテン、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート・ポリスチレン-アロイ、ポリエステルカーボネート、ポリフタレートカーボネート、ポリカーボネートアクリレート、非晶性ポリオレフィン、メタクリレート共重合体、ジアリルカーボネートジエチレングリコール、エポキシ樹脂などのプラスチックが用いられ、通常、ポリカーボネートが頻用される。プラスチック製基板の場合、同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部は、通常、成形の際にトラック内周に転写される。この発明のシアニン色素は、通常、前述のごとき極性有機溶剤の溶液にして、乾燥後の厚みが10乃至1,000nm、望ましくは、20乃至500nmになるように基板に均一に回転塗布される。なお、バインダーを用いる場合には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ニトロセルロース、メチルビニルエーテル、塩素化パラフィン、無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、キシレン樹脂などのポリマーが単独又は組合せて、重量比で、シアニ

ン色素の 0.001 乃至 2 倍用いられる。

#### 【0034】

この発明による光記録媒体の使用方法について説明すると、斯くして得られるこの発明による CD-R などの形態の光記録媒体は、書込光、読取光として、例えば、AlGaInP 系、GaAsP 系、GaAlAs 系、InGaP 系、InGaAsP 系若しくは InGaAlP 系の半導体レーザー、あるいは、第二高調波発生素子 (SHG 素子) と組合せた YAG レーザーなどによる波長 600 乃至 830 nm のレーザー光を用いて諸種の情報を高密度に書き込みし、読み取ることができる。書込、読取の際のレーザー出力について言えば、この発明のシアニン色素と組合せて用いる耐光性改善剤の種類と配合量にもよるけれども、この発明による光記録媒体においては、情報を書き込むときのレーザー出力は、ピットが形成エネルギーの域値を越えて比較的強めに、一方、書き込んだ情報を読み取る際の出力は、その域値を下回って比較的弱めに設定するのが望ましい。一般的には、1 mW 以上の出力、通常、3 乃至 30 mW の範囲で書き込みし、読み取りは 1 mW を下回る出力、通常、0.1 乃至 0.5 mW の範囲で加減する。記録された情報は、光ピックアップにより、光記録媒体の記録面におけるピットとピットが形成されていない部分の反射光量又は透過光量の変化を検出することによって読み取る。

#### 【0035】

以下、この発明の実施の形態につき、実施例に基づいて説明する。

#### 【0036】

##### 【実施例 1】

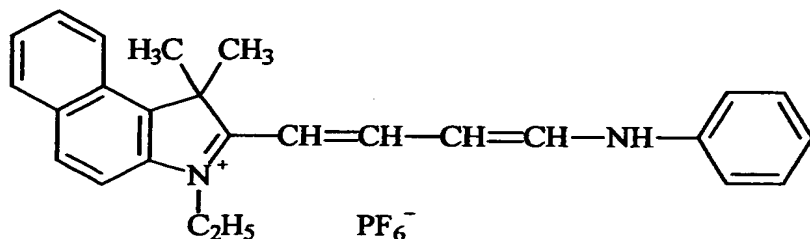
##### 〈シアニン色素〉

反応容器に変性アルコールを 40 ml とり、3, 3-ジメチル-2-(1, 3-ブタジエニル)-3H-ベンズインドール骨格を有する化 16 で表される化合物の六弗化リン酸塩 (1-エチル-3, 3-ジメチル-2-[4-(N-フェニルアミド)-1, 3-ブタジエニル]-3H-ベンゾ[e]インドリウム=ヘキサフルオロホスフェート) 10.0 g と、2, 3, 3-トリメチル-3H-ベンズインドール骨格を有する化 17 で表される化合物 (1-ブチル-2, 3, 3-ト

リメチル-3H-ベンゾ[e]インドリウム= p-トルエンスルホナート) 10.2 g をそれぞれ添加した後、55℃に加温し、攪拌しながらトリエチルアミン 4.6 ml を10分間かけて滴々加えた後、攪拌しながら同じ温度でさらに30分間反応させた。その後、氷水により反応混合物を冷却し、析出した粗結晶を濾取し、変性アルコールで洗浄した後、適量のアセトン/メタノール混液（容量比 2:1）に加熱溶解し、濾過し、濃縮し、冷却し、再度濾過したところ、化12で表されるこの発明のシアニン色素の黄緑色結晶が5.4 g 得られた。

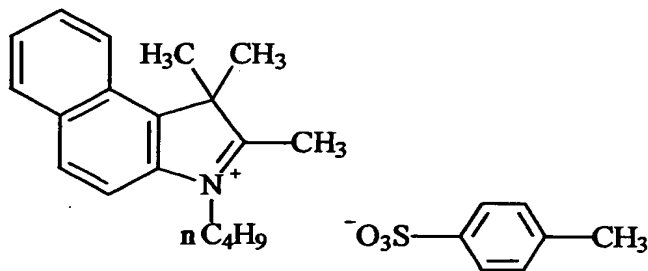
【0037】

【化16】



【0038】

【化17】



【0039】

常法により測定したところ、本例のシアニン色素の融点は244乃至246℃であった。また、常法にしたがって、メタノール溶液及びガラス板上に形成した色素膜の状態で可視吸収スペクトルを測定したところ、波長678 nm（メタノール溶液）及び719 nm（成膜）に顕著な吸収極大が観察された。さらに、常

法にしたがって、重クロロホルムにおける $^1\text{H}$ -核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、化学シフト $\delta$  (ppm, TMS) が 1.01 (3H, t,  $J=7.5$  Hz,  $\text{CH}_3-$ )、1.44 乃至 1.53 (5H, m,  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ )、1.83 (2H, qw,  $J=7.5$  Hz,  $-\text{CH}_2-$ )、2.02 (6H, s,  $\text{CH}_3-$ )、2.03 (6H, s,  $\text{CH}_3-$ )、4.09 (2H, t,  $J=7.5$  Hz,  $-\text{CH}_2-$ )、4.17 (2H, q,  $J=7.5$  Hz,  $-\text{CH}_2-$ )、6.14 (1H, d,  $J=14.1$  Hz,  $-\text{CH}=\text{}$ )、6.18 (1H, d,  $J=14.1$  Hz,  $-\text{CH}=\text{}$ )、6.63 (1H, t,  $J=12.6$  Hz,  $-\text{CH}=\text{}$ )、7.32 (1H, d,  $J=8.1$  Hz, ArH)、7.34 (1H, d,  $J=8.1$  Hz, ArH)、7.45 (2H, t,  $J=7.5$  Hz, ArH)、7.60 (2H, t,  $J=7.2$  Hz, ArH)、7.91 (4H, d,  $J=7.8$  Hz, ArH) 及び 8.11 乃至 8.19 (4H, m, ArH 及び  $-\text{CH}=\text{}$ ) の位置にそれぞれピークが観察された。

【0040】

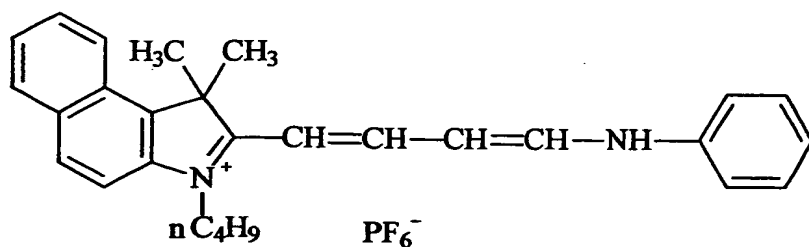
## 【実施例 2】

## 〈シアニン色素〉

化 16 及び化 17 で表される化合物に代えて、それぞれ、化 18 で表される化合物 (1-ブチル-3, 3-ジメチル-2-[4-(N-フェニルアミド)-1, 3-ブタジエニル]-3H-ベンゾ[e]インドリウム=ヘキサフルオロホスフェート) 10.0 g 及び、化 19 で表される化合物 (1, 2, 3, 3-テトラメチル-3H-ベンゾ[e]インドリウム=p-トルエンスルホナート) 8.78 g を用いた以外は実施例 1 におけると同様にして、化 7 で表されるシアニン色素の緑色結晶を 6.2 g 得た。

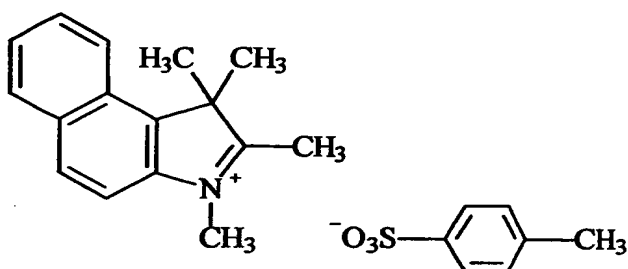
【0041】

【化 18】



【0042】

【化 19】



【0043】

常法にしたがって測定したところ、本例のシアニン色素の融点は177乃至179℃であった。また、常法にしたがってメタノール溶液及びガラス板上に形成した色素膜の状態で可視吸収スペクトルを測定したところ、波長678nm（メタノール溶液）及び718nm（成膜）に顕著な吸収極大が観察された。

【0044】

ちなみに、この発明のシアニン色素は、化6乃至化15で表されるものを含めて、仕込の条件及び収率において若干の違いはあるものの、いずれも、実施例1及び実施例2の方法に準じて製造することができる。

【0045】

【実施例3】

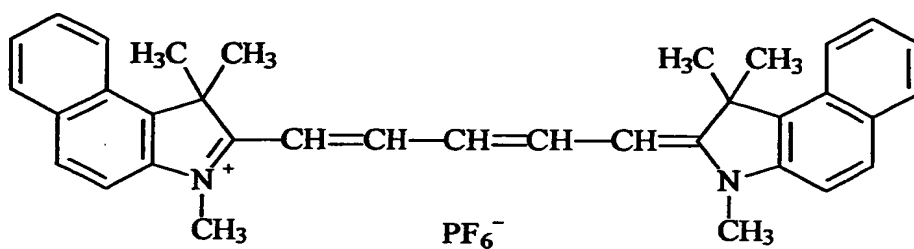
〈シアニン色素の溶解度〉

20℃に保ったTFP3mlに対して、絶えず未溶解のシアニン色素が存在するように、実施例1及び実施例2の方法により得たシアニン色素のいずれかを断

続的に添加しつつ、3時間攪拌した。次に、同じ温度に保ちつつ、溶液を濾過することによって未溶解のシアニン色素を除去した後、通常の比色法により、TFP 1 ml におけるシアニン色素の飽和濃度を決定した。併行して、化20乃至化23で表される公知のインドレニン系ペンタメチンシアニン色素につき、同様に飽和濃度を測定して対照とした。結果を表1に示す。

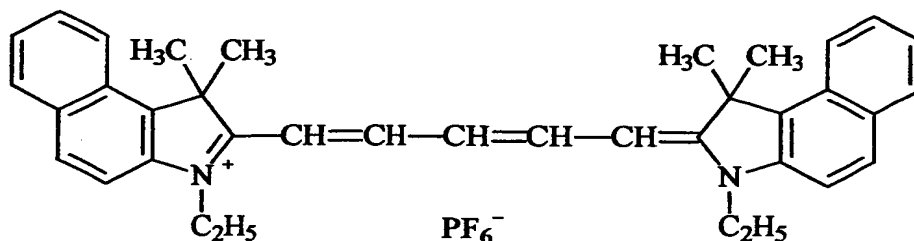
【0046】

【化20】



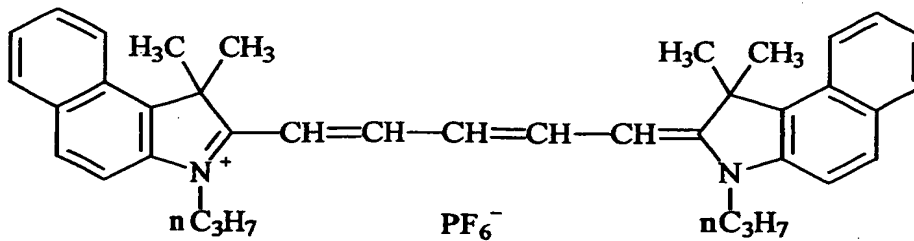
【0047】

【化21】



【0048】

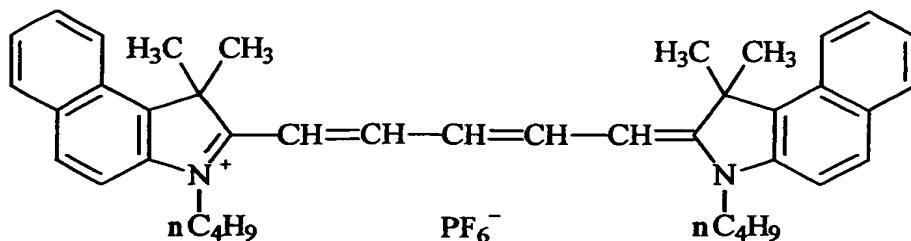
【化22】





【0049】

【化23】



【0050】

【表1】

シアニン色素	飽和濃度(mg/ml)	備考
化学式 7	65.7	本発明
化学式12	63.8	本発明
化学式20	11.7	対照
化学式21	11.1	対照
化学式22	11.5	対照
化学式23	10.7	対照

【0051】

表1の結果に見られるとおり、対照のペンタメチンシアニン色素の飽和度が高々12mg/ml程度であったのに対して、この発明のシアニン色素の溶解度はそれを有意に上回り、対照のシアニン色素の5乃至6倍に相当する60mg/ml以上にも達した。TFPは光記録媒体の作製に汎用される代表的な極性有機溶媒である。実施例1及び実施例2のシアニン色素がTFPにおいて極めて大きな溶解度を示したことから、メタノール溶液及びガラス板上に形成した色素膜の状態で、それぞれ、波長680nm付近及び720nm付近の可視領域に吸収極大を示したことは、この発明のシアニン色素が光記録媒体における光吸収剤として極

めて有用であることを物語っている。

【0052】

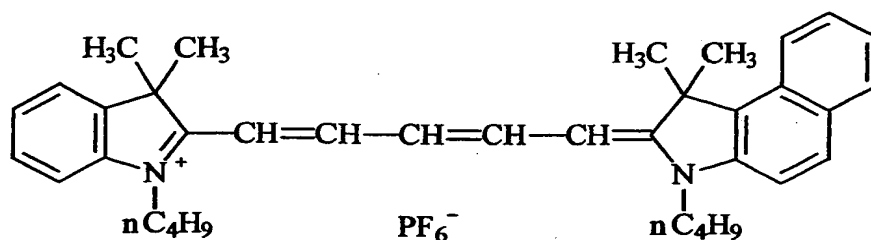
【実施例4】

〈光記録媒体〉

光吸収剤として実施例1及び実施例2の方法により得た化7及び化12で表されるこの発明のシアニン色素のいずれかと、化24で表される公知のペンタメチンシアニン色素をそれぞれ濃度1% (w/w) 及び2% (w/w) になるようにTFPに加え、さらに、耐光性改善剤として化25で表されるフェニルピリジリアミン誘導体を濃度0.6% (w/w) になるように溶解した後、超音波を印加して溶解した。この溶液を、常法にしたがって、トラック内周に同期信号、トラック及びセクターの番地を表示する凹部を転写しておいたポリカーボネート製のディスク状基板（直径12cm、厚さ1.2mm）の片面に均一に回転塗布し、乾燥して厚さ100nmの記録層を形成した。その後、基板に金を真空蒸着し、記録層に密着する厚さ100nmの反射層を形成し、さらに、その反射層に公知の紫外線硬化樹脂（商品名『ユニディックスSD17』、大日本インキ株式会社製造）を均一に回転塗布した後、光照射して反射層に密着する保護層を形成して2種類のCD-Rを作製した。

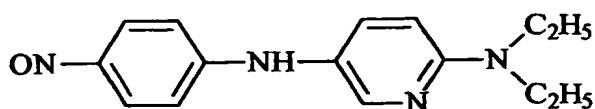
【0053】

【化24】



【0054】

【化 25】



【0055】

波長780nm、ビーム径1.6μmのレーザー光を用い、書込出力6mWで本例のCD-Rに0.4MHzの矩形波を書き込んだところ、0.3μ秒の光照射で直径1.0μmのピットが形成された。さらに、同様のレーザー光を用い、読取出力1mWで連続的に読み取ったところ、55乃至58dBのC/N比が得られた。情報を書き込んだ記録面を電子顕微鏡で観察したところ、シアニン色素の晶出は全く観察されず、1μm前後の微小なピットが規則正しく、高密度に形成されていた。

【0056】

本例のCD-Rは600MBを得る記録容量を有し、波長780nmのレーザー光による光ピックアップを用いることにより、大量の文書情報、画像情報及び音声情報を高密度に書き込むことができる。当然のことながら、本例のCD-Rは光記録媒体一般に要求される耐用寿命を具備しており、加速試験の結果によると、一旦記録された情報は、繰返し再生したり、長期間環境光にさらしても、10年以上に亘って正確に読み取ることができる。

【0057】

【発明の効果】

以上説明したとおり、この発明は新規なインドレニン系ペンタメチンシアニン色素の創製と、その産業上有用な諸特性の発見に基づくものである。この発明のシアニン色素は、光記録媒体における光吸収剤に要求される光特性を具備しているというだけではなく、光記録媒体を作製する際に用いられる極性有機溶剤における溶解度が大きい。したがって、この発明のシアニン色素を用いて光記録媒体を作製するときには、シアニン色素を極性有機溶剤に溶解し、溶液を光記録媒体の基板に回転塗布する作業の効率を上げたり、特性、品質のよい光記録媒体を歩

留りよく作製するのが容易となる。

【0058】

斯くして得られるこの発明によるCD-Rなどの形態の光記録媒体は、レーザー光による光ピックアップを用いることにより、文字情報、画像情報及び音声情報を高密度に記録することができる。したがって、この発明による光記録媒体は、一般家庭のみならず、諸産業、官庁、教育施設、学術研究施設、美術、博物、工芸品などの展示施設における一般事務に加えて、オーディオ、ビデオ、出版、運輸、金融、不動産、物流、建築、土木、製造、販売、電力、ガス、農業、漁業、畜産、工業、放送、通信、学術、研究、医療、教育、観光、司法、行政、軍事を含むありとあらゆる分野における文書管理、データ管理、コンピュータプログラム管理、コンパクトディスク、デジタルビデオディスク、レーザーディスク、MD（光磁気ディスクを用いる情報記録システム）、CDV（コンパクトディスクを利用するレーザーディスク）、DAT（磁気テープを利用する情報記録システム）、CD-ROM（コンパクトディスクを利用する読取専用メモリ）、DVD-ROM（デジタルビデオディスクを利用する読取専用メモリ）、DVD-RAM（デジタルビデオディスクを利用する書込可能な読取メモリ）、デジタル写真、映画、コンピュータグラフィックス、出版物、放送番組、CM、ゲームソフトの編集、校正、さらには、大型コンピューター、カーナビゲーション用の外部プログラム記録手段として極めて有利に用いることができる。

【0059】

とりわけ、1回のみ書込できるこの発明による光記録媒体は、記録情報が改竄されたり消去されてはならない、例えば、カルテや公文書の記録保存に加えて、美術館、図書館、博物館、放送局などの電子ライブラリーなどとして多種多様の用途を有する。なお、この発明のシアニン色素は、3, 3-ジメチル-2-(1, 3-ブタジエニル)-3H-ベンズインドール骨格を有する化合物に2, 3, 3-トリメチル-3H-ベンズインドール骨格を有する化合物を反応させる工程か、あるいは、2, 3, 3-トリメチル-3H-ベンズインドール骨格を有する化合物に3, 3-ジメチル-2-(1, 3-ブタジエニル)-3H-ベンズインドール骨格を有する化合物を反応させる工程を経由する方法により所望量を容易

に製造することができる。

【 0 0 6 0 】

斯くも顕著な作用効果を奏するこの発明は、斯界に貢献すること誠に多大な、意義のある発明であるといえる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 六弗化リン酸イオンを対イオンとする、有機極性溶剤における溶解性  
が大きいインドレニン系ペンタメチンシアニン色素を提供することにある。

【解決手段】 特定の構造と物性を有するインドレニン系ペンタメチンシアニン色  
素、そのシアニン色素を含んでなる光記録媒体用光吸収剤及び光記録媒体、さら  
には、3,3-ジメチル-2-(1,3-ブタジエニル)-3H-ベンズインド  
ール骨格を有する化合物に2,3,3-トリメチル-3H-ベンズインドール骨  
格を有する化合物を反応させる工程か、あるいは、2,3,3-トリメチル-3  
H-ベンズインドール骨格を有する化合物に3,3-ジメチル-2-(1,3-  
ブタジエニル)-3H-ベンズインドール骨格を有する化合物を反応させる工程  
を経由する該シアニン色素の製造方法を提供することによって解決する。

【選択図】 なし

特平 11-119142

## 認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第119142号
受付番号	59900404100
書類名	特許願
担当官	長谷川 実 1921
作成日	平成11年 5月18日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 4月27日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000155908]

1. 変更年月日 1998年10月21日

[変更理由] 住所変更

住 所 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号

氏 名 株式会社林原生物化学研究所